

# JAPANESE UNEXAMINED PATENT PUBLICATION (A)

(11) Publication number :

06-280167

(43) Date of publication of application :

October 4, 1994

(51) Int.CI.

D06M 15/564

C08J 5/12

D06M 13/127

D06M 15/693

// D06M101:18

(21) Application number :

05-091878

(71) Applicant :

BRIDGESTONE CORP

(22) Date of filing :

March 29, 1993

(72) Inventor :

Hiroto YOSHIDA

(74) Patent Attorney:

Ichiro HONDA

(54) [Title of the Invention] ADHESIVE-TREATMENT METHOD OF POLY-P-PHENYLENE BENZOBISOXAZOLE FIBER

(57) [Abstract]

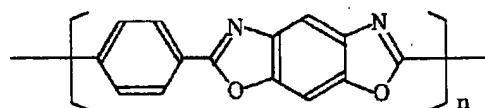
[PURPOSE] To provide an adhesive-treatment method of a poly-p-phenylene benzobisoxazole fiber which can give a superior adhesivity to a rubber.

[CONSTITUTION] The surface of fiber of poly-p-phenylene benzobisoxazole has 0.01 to 0.5 wt% of a polyurethane compound having at least two terminal isocyanate groups in its molecule reacted and bound with it, then the reaction product has applied to it a mixture of a resorcinol-formaldehyde condensate, where the molar ratio F of the formaldehyde to the resorcinol satisfies the relationship expressed by the following formula,  $1.2 \leq F \leq 2.4$  and obtained by a reaction in the presence of an alkali catalyst, and a rubber latex aqueous solution, where the weight ratio L by solid content of the rubber latex aqueous solution to the resorcinol-formaldehyde condensate satisfies the relationship of  $5 \leq L \leq 10$ , then the result is heat treated at a temperature of at least 100°C.

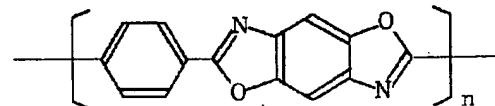
[CLAIMS]

[Claim 1] An adhesive-treatment method of a poly-p-phenylene benzobisoxazole fiber characterized by causing 0.01 to 0.5 wt% of a polyurethane compound having two or more terminal isocyanate groups in the molecule to react and bind with a poly-p-phenylene benzobisoxazole fiber having at least 80% of monomer repeating units expressed by one of the following general formulas (I)

[Formula 1]



OR



(where, n is a positive integer showing the repetitions).

then applying to this reaction product a mixture of a resorcinol-formaldehyde condensate, where the molar ratio F of the formaldehyde to the resorcinol is  $1.2 \leq F \leq 2.4$  and obtained by reaction in the presence of an alkali catalyst, and a rubber latex aqueous solution, where the weight ratio L by solid content of the rubber latex aqueous solution to the resorcinol-formaldehyde condensate is  $5 \leq L \leq 10$ , then heat treating this at a temperature of at least  $100^{\circ}\text{C}$ .

[Claim 2] The method of treatment according to claim 1, in which the rubber latex aqueous solution mixed with the resorcinol-formaldehyde condensate contains at least 40 wt% of a vinylpyridine-styrene-butadiene copolymer which contains 10 to 30 wt% of vinylpyridine.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Utilization in Industry] The present invention relates to an adhesive-treatment method of a poly-p-phenylene benzobisoxazole (hereinafter referred to as "PBO") fiber which improves the adhesivity with rubber.

[0002]

[Prior Art] Conventionally, as a typical example of a high strength fiber, an aramid fiber has been known. Today, this fiber is being broadly used as a reinforcement for tires and other various types of rubber products. However, an aramid fiber has the property of a low modulus as compared with a carbon fiber. Therefore, in recent years, a fiber having all of the modulus of a carbon fiber and strength and handling of an aramid fiber has been sought. Among these, a heterocyclic aromatic polymer fiber, especially a PBO fiber, has come into attention (*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, W. Wade Adams et al., vol. 134, pp. 254-265).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, while a PBO fiber has a higher strength and higher modulus than conventional organic fibers, PBO is extremely high in crystallinity and has a dense microstructure. It forms almost no bonds with the resorcinol-formaldehyde condensate (hereinafter referred to as "RF") component in the resorcinol-formaldehyde condensate/latex (hereinafter referred to as "RFL") adhesive, including primary bonds and secondary bonds, so there is the problem that it does not adhere much at all with rubber with general treatment by an RFL adhesive.

[0004] Consequently, at the present, PBO fiber still cannot be used for reinforcement of tires and other rubber products.

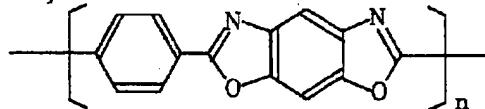
[0005] Therefore, an object of the present invention is to provide an adhesive-treatment method of a PBO fiber enabling superior adhesivity to rubber to be exhibited.

[0006]

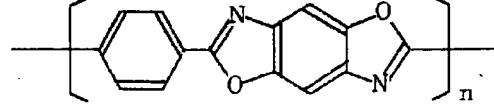
[Means for Solving the Problem(s)] The present inventors engaged in zealous research to solve the above problem of a PBO fiber, that is, to improve the adhesivity with rubber, and as a result discovered that the above object can be achieved by treating the surface of the PBO fiber by a polyurethane compound having at least two terminal isocyanate groups, then applying treatment by a specific RFL adhesive, and thereby completed the present invention.

[0007] That is, the adhesive-treatment method of a PBO fiber of the present invention is characterized by causing 0.01 to 0.5 wt% of a polyurethane compound having two or more terminal isocyanate groups in the molecule to react and bind with a poly-p-phenylene benzobisoxazole fiber having at least 80% of monomer repeating units expressed by one of the following general formulas (I)

[Formula 2]



OR



(where, n is a positive integer showing the repetitions)

then applying to this reaction product a mixture of a resorcinol-formaldehyde condensate, where the molar ratio F of the formaldehyde to the resorcinol is  $1.2 \leq F \leq 2.4$  and obtained by reaction in the presence of an alkali catalyst, and a rubber latex aqueous solution, where the weight ratio L by solid content of the rubber latex aqueous solution to the resorcinol-formaldehyde condensate is  $5 \leq L \leq 10$ , then heat treating this at a temperature of at least  $100^{\circ}\text{C}$ .

[0008] The PBO, as shown in the above formula, is a cis-PBO, that is, poly[benzo(1,2-d;5,4-d')-bisoxazole-2,6-diyl-1,4-phenylene] or trans-PBO, that is, poly[benzo(1,2-d;4,5-d')bisoxazole-2,6-diyl-1,4-phenylene], but the treatment of the present invention is not limited to either PBO.

[0009] As the above-mentioned polyurethane compound, it is possible to mention reactive polyurethane resins of the following general formulas:

[Formula 3].



OR



(where  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  are  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{20}$  hydrocarbon groups and M is a blocking agent)

If soluble in water, it may be a straight chain, branched chain, or aromatic group. Note that the blocking agent M is preferably a powerful hydroxyl group, for example, a carbamoyl sulfonate group (- $\text{NHCOOSO}_3\text{Na}$ ) etc.

[0010] Below, a good example of reacting and binding this polyurethane compound to the surface of a PBO fiber will be given. First, as the blocking agent of the terminal isocyanate group, one of strong hydrophilic groups is used. The polyurethane compound is dissolved in water as it is or is made soluble in water using a suitable surfactant and the PBO fiber is dipped in the obtained aqueous solution or the aqueous solution is sprayed on the PBO fiber.

[0011] Next, the PBO fiber is heat treated at a temperature of at least  $100^{\circ}\text{C}$  so as to cause an amount of polyurethane in the above range to react and bind with the surface of the PBO fiber.

[0012] The amount of the polyurethane compound reacted and bound can be controlled by changing the concentration of the polyurethane compound in the above polyurethane compound aqueous solution, the ratio of amount of use of the aqueous solution with respect to the PBO fiber, the temperature and time of the heat treatment, etc. It is sufficient to select the optimal conditions among these.

[0013] Next, an example of the method of preparation of a mixture of the RF and rubber latex aqueous solution used in the present invention (hereinafter referred to as the "RFL aqueous solution") will be explained. First, sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonium hydroxide, urea, or another alkali catalyst is added in an amount of 0.1 to 0.4 mole with respect to 1 mole of resorcinol, then the resorcinol and formaldehyde are made to react in a molar ratio of 1:1.2 to 2.4 at room temperature for several hours, preferably 6 to 10 hours.

[0014] Next, the obtained RF can be mixed with the rubber-latex aqueous solution at a rate of a weight ratio by solid content of 1:5-10 and further aged for several hours, preferably at least 14 hours, at room temperature to thereby obtain the desired RFL aqueous solution.

[0015] Here, the rubber-latex aqueous solution to be mixed with the RF preferably includes at least 40 wt% of a vinylpyridine-styrene-butadiene copolymer which contains 10 to 30 wt% of vinylpyridine for realizing a good adhesion of PBO fiber and rubber.

[0016] Moreover, as the rubber-latex aqueous solution used for the above-mentioned RFL aqueous solution, it is possible to use not only a vinylpyridine-styrene-butadiene copolymer rubber latex, but also a mixed latex of at least two types of a styrene-butadiene copolymer rubber latex, a natural rubber latex, and other synthetic rubber latexes.

[0017] As the method for applying the RFL aqueous solution to the PBO fiber with which the polyurethane compound has been reacted and bound, it is possible to suitably select, in accordance with need, from the method of dipping the fiber in the RFL aqueous solution, the method of coating the RFL aqueous solution on the fiber by a doctor knife etc., the method of spraying the RFL aqueous solution to the fiber, etc.

[0018] It is desirable that the amount of application of the RFL aqueous solution be controlled to 4 to 15 wt% with respect to the PBO fiber based on the solid content of the RFL aqueous solution after drying.

[0019] After applying the RFL aqueous solution to the PBO fiber in this way, the PBO fiber may be heat treated at a temperature of for example 200 to 270°C for 30 to 240 sec to obtain a PBO fiber superior in adhesivity.

[0020]

[Mode of Operation] In the present invention, the amount of the polyurethane compound reacted and bound with the surface of the PBO fiber is 0.01 to 0.5 wt%, preferably 0.05 to 0.4 wt%. If the amount reacted and bound with is less than 0.01 wt% or more than 0.5 wt%, the adhesivity with rubber falls and the object of the present invention cannot be attained.

[0021] Moreover, in the present invention, the molar ratio F of formaldehyde to resorcinol in the RFL aqueous solution for application to the reaction product of the PBO fiber and polyurethane compound must satisfy the relationship expressed by the following formula:

$$1.2 \leq F \leq 2.4$$

If this ratio F is less than 1.2, there are few RF crosslinks, and the RFL strength is insufficient and the adhesive power is low, while if over 2.4, the RF crosslinks become overly dense and the adhesive power again falls.

[0022] Furthermore, in this RFL aqueous solution, the weight ratio L by solid content of the rubber-latex aqueous solution to RF obtained by reaction in the presence of an alkali catalyst needs to satisfy the relationship expressed by the following formula:

$$5 \leq L \leq 10$$

If the weight ratio L by solid content is less than five or more than 10, this causes a fall in the adhesive power.

[0023] The suitable amount of application of the RFL aqueous solution to the PBO fiber on the basis of the solid after drying is made 4 to 15 wt%. If less than 4 wt%, the adhesivity with rubber becomes poor, while if over 15 wt%, the stickiness will become intense and the work efficiency will become poor.

[0024] After applying the above-mentioned RFL aqueous solution to the PBO fiber, this can be heat treated at a temperature of at least 100°C to obtain a PBO fiber excellent in adhesivity with rubber.

[0025]

[Examples] Next, the present invention will be explained in further detail by examples. In the following examples and comparative example, cis-PBO fiber was used.

[0026] Further, the adhesive-treated PBO fiber cords obtained in the examples and comparative example were evaluated as to adhesivity with rubber in the following way. First, the adhesive-treated PBO fiber cords were each buried in unvulcanized rubber of the formulation shown in Table 1 and vulcanized at 130°C for 20 minutes. The cords were dug out from the obtained vulcanates and then pulled at a speed of 300 mm/min to peel them from the vulcanates. The peeling resistance per cord was found for each and used as the adhesive power (kg/cord).

[0027]  
[Table 1]

Formulation	Parts by weight
Natural rubber	70
Styrene-butadiene copolymer rubber	30
Carbon black	40
Stearic acid	2
Petroleum-based softener	10
Pine tar	4
Zinc white	5
N-phenyl- $\beta$ -naphthylamine	1.5
2-benzothiazolylsulfide	0.75
Diphenylguanidine	0.75
Sulfur	3.5

[0028] Example 1

An aqueous solution of the following composition was prepared using diglycerol triglycidyl ether as the polyepoxy compound.

	wt %
Carbamoyl sulfonate block of diphenylmethane diisocyanate	2.0
Distilled water	98.0

[0029] The PBO fiber was dipped in this polyurethane compound aqueous solution using a Litzer Computreater dipping unit, then this cord was passed through a drying oven at 130°C for 60 seconds, then passed through a heat treatment oven at 240°C for 60 sec. Suitably thereafter, it was dipped in the RFL aqueous solution. This RFL aqueous solution was obtained by aging a mixture of the following composition:

[0030]

	wt%
Distilled water	52.0
Resorcinol	1.8
Formalin (formaldehyde 37% aqueous solution)	2.3
10% sodium hydroxide aqueous solution	1.1
Vinylpyridine latex	42.8

at room temperature for 6 hours, then adding to this 42.8 wt% of vinylpyridine-styrene-butadiene-rubber latex (41 wt%) containing 15 wt% of vinylpyridine and then further aging it for 18 hours.

[0031] Cords dipped in this RFL aqueous solution were passed again through the drying oven at 160°C x 60 sec and then passed through the heat treatment oven at 240°C x 60 sec to obtain adhesive-treated PBO cords.

[0032] Note that the molar ratio F of the formaldehyde with respect to the resorcinol and the weight ratio by solid content of the rubber latex aqueous solution with respect to the RF were 1.73 and 6.6, respectively.

[0033] Example 2

Adhesive-treated PBO fiber cord was obtained by the same conditions as Example 1 using a carbamoyl sulfonate block of diphenylmethane diisocyanate as the polyurethane compound to prepare an aqueous solution of the following composition and changing only the amount of polyurethane compound reacted and bound.

[0034]

	wt %
Carbamoyl sulfonate block of diphenylmethane diisocyanate	3.5
Distilled water	96.5

[0035] Comparative Example

Adhesive-treated PBO fiber cords were obtained under the same conditions as in Example 1 except that the treatment relating to the polyurethane compound in the Example 1 was not performed. The amount of polyurethane compound reacted and bound with respect to the adhesive-treated PBO fiber cords obtained in this way and the amount of application by solid content of the RFL aqueous solution and the adhesive power with respect to rubber are shown in the following Table 2.

[0036]

[Table 2]

	Ex. 1	Ex. 2	Comp. Ex.
Amount of polyurethane compound reacted and bound (wt%)	0.12	0.27	-
Amount of RFL aqueous solution applied in solid content (wt%)	7.8	8.3	7.4
Adhesive power (kg/cord)	2.86	2.91	0.35

[0037] From the above Table 2, it was confirmed that a sufficient adhesive power was obtained by the PBO fiber cord treated by an adhesive of the present invention.

[0038]

[Effect of the Invention] As explained above, in the adhesive-treatment method of PBO fiber of the present invention, by treating the surface of the PBO fiber by a polyurethane compound having at least two terminal isocyanate groups and then treating it by a specific RFL adhesive, it becomes possible to greatly improve the adhesivity with rubber - a major problem in use of PBO fiber for rubber products up to now.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-280167

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 15/564

C 0 8 J 5/12

C E Z

9267-4F

D 0 6 M 13/127

D 0 6 M 15/ 564

13/ 12

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-91878

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(22)出願日

平成5年(1993)3月29日

(72)発明者 吉田 裕人

東京都小平市小川東町3-5-5 310

(74)代理人 弁理士 本多 一郎

(54)【発明の名称】 ポリ-p-フェニレンベンズビスオキサゾール繊維の接着剤処理方法

(57)【要約】

【目的】 ゴムに対して優れた接着性を発揮し得るよう  
にする、ポリ-p-フェニレンベンズビスオキサゾール  
繊維の接着剤処理方法を提供する。

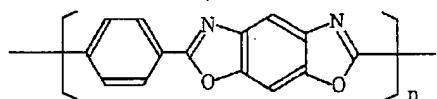
【構成】 ポリ-p-フェニレンベンズビスオキサゾー  
ルの繊維表面に、末端イソシアネート基を分子内に少な  
くとも2個以上有するポリウレタン化合物を0.01～  
0.5重量%反応させ、次いでこの反応物に、レゾ  
ルシンに対するホルムアルデヒドのモル比Fが次式1.  
 $2 \leq F \leq 2.4$ で表せる関係を満足し、かつアルカリ  
触媒の存在下に反応させてなるレゾルシン・ホルムアル  
デヒド縮合物に対するゴムラテックス水溶液の固形分重  
量比Lが次式、 $5 \leq L \leq 10$ で表せる関係を満足す  
る、レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合物とゴムラテッ  
クス水溶液との混合物を付着させ、これを100℃以上  
の温度で熱処理する。

1

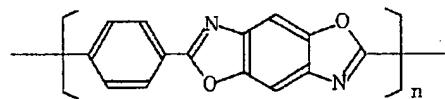
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の一般式、

【化1】



または



(式中、nは繰り返しを示す正の整数を示す)で表される単量体繰り返し単位を分子内に80%以上有するポリ-p-フェニレンベンズビスオキサゾールの繊維表面に、末端イソシアネート基を分子内に少なくとも2個以上有するポリウレタン化合物を0.01~0.5重量%反応固定させ、次いでこの反応物に、レゾルシンに対するホルムアルdehyドのモル比Fが次式、

$$1.2 \leq F \leq 2.4$$

で表せる関係を満足し、かつアルカリ触媒の存在下に反応させてなるレゾルシン・ホルムアルdehyド縮合物に対するゴムラテックス水溶液の固形分重量比しが次式、  
5 ≤ L ≤ 10

で表せる関係を満足する、レゾルシン・ホルムアルdehyド縮合物とゴムラテックス水溶液との混合物を付着させ、これを100°C以上の温度で熱処理することを特徴とするポリ-p-フェニレンベンズビスオキサゾール繊維の接着剤処理方法。

【請求項2】 レゾルシン・ホルムアルdehyド縮合物と混合するゴムラテックス水溶液が、ビニルビリジンを10~30重量%含むビニルビリジン・スチレン・ブタジエン共重合体を40重量%以上含む請求項1記載の接着剤処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ゴムとの接着性を改善するポリ-p-フェニレンベンズビスオキサゾール(以下「PBO」と略記する)繊維の接着剤処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より高強度繊維の代表としてアラミド繊維が知られており、今日かかる繊維はタイヤを始めとする各種ゴム物品等の補強材として幅広く使用されている。しかし、アラミド繊維は炭素繊維と比較するとモジュラスが低いという特性がある。そこで、近年、炭素繊維のモジュラスとアラミド繊維の強度およびハンドリング性を合わせ持つ繊維が要求されるようになってきており、そのような中でテロ環含有芳香族ポリマー繊維、特にPBO繊維が注目されるに至っている(Mat.Res.Soc.Symp.Proc., W.Wade Adams et. al., Vol 134, p 254-265)。

10

2

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、PBO繊維は従来の有機繊維より高強力、高モジュラスではあるものの、PBOが極めて結晶性が高く微細構造が緻密であり、レゾルシン・ホルムアルdehyド縮合物/ラテックス(以下「RFL」と略記する)接着剤中のレゾルシン・ホルムアルdehyド縮合物(以下「RF」と略記する)成分との間に一次結合および二次結合を含めて殆ど何らの結合をも生じないため、一般的なRFL接着剤処理を施してもゴムとは殆ど接着しないという問題があった。

【0004】 この結果、PBO繊維は未だタイヤ等のゴム物品の補強用としては使用し得ないのが現状である。

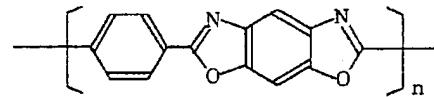
【0005】 そこで、本発明の目的は、ゴムに対して優れた接着性を発揮し得るようにする、PBO繊維の接着剤処理方法を提供することにある。

【0006】

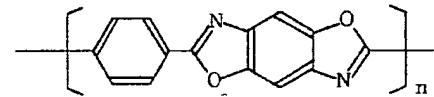
【課題を解決するための手段】 本発明者は、PBO繊維の上記課題を解決すべく、すなわちゴムとの接着性向上させるべく鋭意研究を重ねた結果、PBO繊維に、末端イソシアネート基を2個以上有するポリウレタン化合物による表面処理を施し、次いで特定のRF接着剤処理を施すことにより上記目的を達成することができるこを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明のPBO繊維の接着剤処理方法は、次の一般式、

【化2】



または



(式中、nは繰り返しを示す正の整数を示す)で表される単量体繰り返し単位を分子内に80%以上有するPBO繊維の繊維表面に、末端イソシアネート基を分子内に少なくとも2個以上有するポリウレタン化合物を0.01~0.5重量%反応固定させ、次いでこの反応物に、レゾルシンに対するホルムアルdehyドのモル比Fが次式、

$$1.2 \leq F \leq 2.4$$

で表せる関係を満足し、かつアルカリ触媒の存在下に反応させてなるレゾルシン・ホルムアルdehyド縮合物に対するゴムラテックス水溶液の固形分重量比しが次式、  
5 ≤ L ≤ 10

で表せる関係を満足する、RFとゴムラテックス水溶液との混合物を付着させ、これを100°C以上の温度で熱処理することを特徴とするものである。

【0008】 PBOは、上記式で表せるようにシス-P

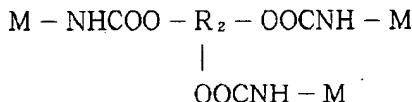
BO、すなわちボリ[ベンゾ(1, 2-d: 5, 4-d')ビスオキサゾール-2, 6-ジイル-1, 4-フェニレン]とトランス-PBO、すなわちボリ[ベンゾ(1, 2-d: 4, 5-d')ビスオキサゾール-2, 6-ジイル-1, 4-フェニレン]とがあるが、本発明の処理はいずれのPBOにも限定されるべきものではない。

【0009】上記ポリウレタン化合物としては、次の一般式、

【化3】



または



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は炭素数1~20の炭化水素基、Mは封鎖剤である)で表される反応性ポリウレタン樹脂を挙げることができ、水溶性であれば直鎖、分枝鎖、芳香族の別を問わない。なお、封鎖剤Mは強力な水酸基、例えばカルバモイルスルホネート基(-NHCOSO<sub>3</sub>N<sup>+</sup>a-)等が好ましい。

【0010】かかるポリウレタン化合物をPBO繊維の表面に反応・固着させる一好適例を以下に示す。まず、末端イソシアネート基の封鎖剤として強い親水基のものを使用して、かかるポリウレタン化合物をそのまま水に溶解させるか、あるいは適当な界面活性剤を用いて水に可溶化させ、得られた水溶液にPBO繊維を浸漬するか、該水溶液をPBO繊維にスプレーする。

【0011】次いで、このPBO繊維を100°C以上の温度において熱処理することにより、前記範囲内の量の上記ポリウレタン化合物をPBO繊維の表面に反応固着させる。

【0012】ポリウレタン化合物の反応固着量は、上述のポリウレタン化合物水溶液中のポリウレタン化合物の濃度および該水溶液のPBO繊維に対する使用量比、熱処理の温度および時間等を変えることで制御することができ、これらの中で最適な条件を選べばよい。

【0013】次に、本発明で使用するRFとゴムラテックス水溶液との混合物(以下「RF水溶液」と略記する)の調製方法の一例を以下に示す。まず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、尿素等のアルカリ触媒をレゾルシン1モルに対して0.1~0.4モル加えて、レゾルシンとホルムアルデヒドとを1:1.2~2.4のモル比で室温にて数時間、好ましくは6~10時間反応させてRFを得る。

【0014】次いで、得られたRFを、ゴムラテックス水溶液と固体分重量比1:5~10の割合で混台し、更に数時間、好ましくは14時間以上室温にて熟成させ、

これにより所望のRF水溶液を得ることができる。

【0015】ここで、RFと混合するゴムラテックス水溶液は、PBO繊維とゴムとの良好な接着を実現する上で、ビニルビリジンを10~30重量%含むビニルビリジン・スチレン・ブタジエン共重合体を40重量%以上含むことが好ましい。

【0016】また、上記RF水溶液に用いるゴムラテックス水溶液としては、ビニルビリジン・スチレン・ブタジエン共重合体ゴムラテックスの他に、スチレン・ブタジエン共重合体ゴムラテックス、天然ゴムラテックス、その他の合成ゴムラテックスの2種以上の混合ラテックスを使用してもよい。

【0017】上述のようにしてポリウレタン化合物を反応固着させたPBO繊維に上記RF水溶液を付着させる方法としては、繊維をRF水溶液に浸漬させる方法、RF水溶液をドクターナイフ等で繊維に塗布する方法、または繊維にRF水溶液をスプレーする方法等、所要に応じて適当に選択することができる。

【0018】上記RF水溶液の付着量は、PBO繊維に対して乾燥後のRF水溶液の固体ベースで4~15重量%に制御することが好ましい。

【0019】RF水溶液を上述のようにしてPBO繊維に付着させた後は、該PBO繊維を、例えば200~270°Cの温度で30~240秒間熱処理することにより接着性に優れたPBO繊維を得ることができる。

【0020】

【作用】本発明においては、PBO繊維の繊維表面に反応固着させるポリウレタン化合物量が0.01~0.5重量%、好ましくは0.05~0.4重量%である。この反応固着量が0.01重量%未満および0.5重量%超過のいずれの場合もゴムとの接着性が低下し、本発明の目的を達成することができない。

【0021】また、本発明においては、PBO繊維とポリウレタン化合物との反応物に付着させるRF水溶液において、レゾルシンに対するホルムアルデヒドのモル比Fが次式、

$$1.2 \leq F \leq 2.4$$

で表せる関係を満足する必要がある。モル比Fが1.2未満であると、RF架橋が少なく、RF強度が不足して接着力が低く、一方2.4を超えるとRF架橋が密になり過ぎ、やはり接着力が低下する。

【0022】さらに、このRF水溶液において、アルカリ触媒の存在下に反応させてなるRFに対するゴムラテックス水溶液の固体分重量比Lが次式、

$$5 \leq L \leq 10$$

で表せる関係を満足する必要がある。固体分重量比Lが5未満の場合および10を超える場合のいずれの場合も接着力の低下を来たすことになる。

【0023】かかるRF水溶液のPBO繊維に対する乾燥後の固体ベースでの好適付着量を4~15重量%と

するには、4重量%未満ではゴムとの接着性が悪くなり、一方15重量%を超えるとべたつきが激しくなり作業性が悪化し、接着性も低下するからである。

【0024】上記RFL水溶液をPBO繊維に付着させた後は、これを100°C以上の温度で熱処理することで、ゴムとの接着性に優れたPBO繊維を得ることができる。

## 【0025】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明する。以下の実施例および比較例においてはシス-PBO 10【表1】繊維を使用した。

\*【0026】また、実施例および比較例において得られた接着剤処理PBO繊維コードは、次のようにしてゴムとの接着性を評価した。まず、接着剤処理PBO繊維コードを下記の表1に示す配合内容の未加硫ゴム組成物に埋め込み、130°Cで20分間加硫し、得られた加硫物からコードを掘り起こし、300mm/分の速度にて引っ張って加硫物から剥離し、コード1本あたりの剥離抗力を求めて、これを接着力(kg/本)とした。

## 【0027】

\*

配合剤	重量部
天然ゴム	70
ステレンブタジエン共重合体ゴム	30
カーボンブラック	40
ステアリン酸	2
石油系軟化剤	10
パインタール	4
亜鉛華	5
N-フェニル-β-ナフチルアミン	1.5
2-ベンゾチアゾリルスルフィド	0.75
ジフェニルグアニジン	0.75
硫黄	3.5

## 【0028】実施例1

※ルエーテルを用い、下記組成の水溶液を調製した。

ポリエボキシ化合物としてジグリセロールトリグリシジ※30

重量%	
ジフェニルメタンジイソシアネートの	
カルバモイル・スルホネートブロック物	2.0
蒸留水	98.0

【0029】このポリウレタン化合物水溶液にリップラー社製コンピュトリーターを用いてPBO繊維を浸漬し、次いでこのコードを130°Cで60秒間乾燥炉に通した後、240°Cで60秒間熱処理炉に通し、かかる後RFL水溶液に浸漬した。このRFL水溶液は、下記組★

★成の混合物を室温で6時間熟成させた後、これにビニルビリジン15重量%含有のビニルビリジン・ステレン・ブタジエン共重合体ゴムラテックス(4.1%)42.8重量%を加え、更に18時間熟成して得た。

## 【0030】

重量%	
蒸留水	52.0
レゾルシン	1.8
ホルマリン(ホルムアルデヒド37%水溶液)	2.3
10%水酸化ナトリウム水溶液	1.1
ビニルビリジンラテックス	42.8

【0031】上記RFL水溶液に浸漬したコードを再度160°Cの乾燥炉に60秒間通した後、240°Cの熱処理炉に60秒間通して、接着剤処理加工を施したPBO繊維コードを得た。

【0032】なお、レゾルシンに対するホルムアルデヒ

ドのモル比FおよびRFLに対するゴムラテックス水溶液の固形分重量比は夫々1.73および6.6であった。

## 【0033】実施例2

ポリウレタン化合物としてジフェニルメタンジイソシアネートのカルバモイル・スルホネートブロック物を用い、

下記組成の水溶液を調製してポリウレタン化合物の反応<sup>7</sup>\*にて、接着剤処理PBO繊維コードを得た。  
固着量のみを変更した外はすべて実施例1と同様の条件\* [0034]

	重量%
ジフェニルメタンジイソシアネートの カルバモイル・スルホネートブロック物	3.5
蒸留水	96.5

## [0035] 比較例

実施例1におけるポリウレタン化合物に関する処理を行  
わなかった以外はすべて実施例1と同様の条件にて、接  
着剤処理PBO繊維コードを得た。上述のようにして得  
られた各接着剤処理PBO繊維コードに対するポリウレ※  
※タン化合物の反応固着量およびRFL水溶液固体分の付  
着量並びにゴムに対する接着力を下記の表2に示す。

## [0036]

	実施例1	実施例2	比較例
ポリウレタン化合物反応固着物 量(重量%)	0.12	0.27	—
RFL水溶液固体分付着量 (重量%)	7.8	8.3	7.4
接着力(kg/本)	2.86	2.91	0.35

[0037] 上記表2により、本発明の接着剤処理を施  
したPBO繊維コードは十分な接着力が得られることが  
確かめられた。

## [0038]

【発明の効果】以上説明してきたように本発明のPBO  
繊維の接着剤処理方法においては、PBO繊維に、末端★30

★イソシアネート基を2個以上有するポリウレタン化合物  
による表面処理を施し、次いで特定のRFL接着剤処理  
を施すことにより、これまでPBO繊維のゴム製品への  
利用における大きな問題点であったゴムとの接着性を大  
幅に向上させることができるようになった。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

D06M 15/693

// D06M 101:18

D06M 15/693